

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349482

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 05-136099

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 07.06.1993

(72)Inventor : MITACHI TAKEHITO
OKAMOTO HIROSHI
UMEMOTO TETSUMASA
NISHIMURA NAOTO
YAMADA KAZUO
YONEDA TETSUYA

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

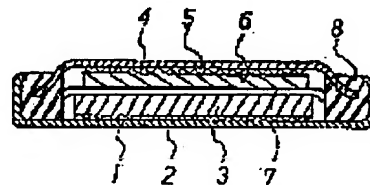
PURPOSE: To provide a lithium secondary battery having a large discharge capacity and high battery voltage by using the graphite having a specific nature for the main constituent of the negative electrode active material of a negative electrode, and mixing a complex stuck with copper oxide on the surfaces of all or part of graphite grains and a binder to form an electrode.

CONSTITUTION: Lithium ion

intercalatable/deintercalatable graphite is prepared.

Electroless copper plating is applied to graphite powder to obtain copper-coated graphite powder. It is oxidized in air, and the prescribed process is applied to obtain a negative electrode. A positive electrode current

collector 2 is welded to the inner bottom face of a positive electrode can 1, an insulating packing 8 is put in the positive electrode can 1 to connect a positive electrode 3 by pressure. A separator 7 is put on it, and it is impregnated with an electrolyte. A negative electrode current collector 5 is welded inside a negative electrode can 4, and a negative electrode 6 is connected by pressure to obtain a coin battery. The grain size of the graphite is preferably set to 80 μ m or below, and the ratio between the graphite and the coated copper is preferably set to the range of 98.5:1.5-62:38wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

BEST AVAILABLE COPY

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2960834

[Date of registration] 30.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-349482

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

(51) IntCl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02	D		
	4/58			
	4/62	Z		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-136099

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 見立 武仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 岡本 宏志

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 梅本 哲正

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

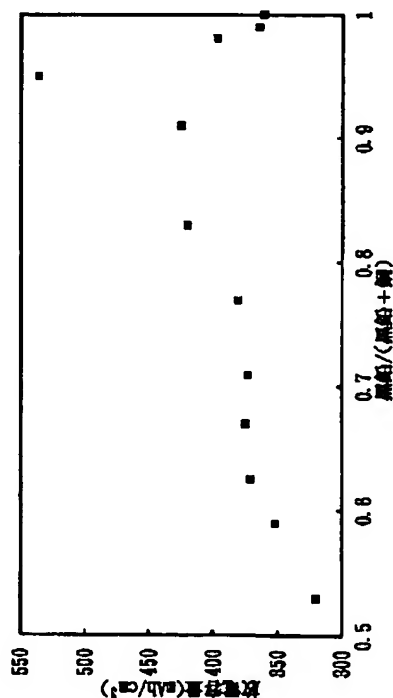
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウム二次電池の負極として、リチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーションが可能な黒鉛に酸化銅が付着した酸化銅付着黒鉛複合体と結着剤とを混合、成形した電極をもちいる。

【効果】 高容量かつより低い電位にて作動する負極用電極を用いることにより、高容量かつ電池電圧が高いリチウム二次電池を提供することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極及び非水系のイオン伝導体からなる電池において、前記負極が負極活物質の主成分としてリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛より成り、この黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材が混合された電極であるリチウム二次電池。

【請求項2】 負極活物質である黒鉛の粒径が $80\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 黒鉛粒子の表面上に酸化銅が付着している複合体が、黒鉛粒子表面上の一部に銅を被覆した後、酸化処理を施すことにより酸化銅を生成させる製造方法により製造した複合体である請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 黒鉛と被覆された銅の比率が、黒鉛と銅の重量比で98.5:1.5~62:38である請求項3記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 結着材がポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類である請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛の全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材とを混合した負極を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器等の小型、省電力化に伴って、リチウム等アルカリ金属を利用した二次電池が注目されている。負極にリチウムなどアルカリ金属を単体で用いた場合、充放電の繰り返し、つまりアルカリ金属の溶解-析出過程により、金属の溶解-析出面上にデンドライト、(樹枝状結晶)が生成し、成長することによりセパレータを貫通し、正極と接することにより電池内部の短絡を誘発する問題があった。アルカリ金属のかわりにアルカリ金属合金を、二次電池用の負極に用いると、単体の時に比べ、デンドライトの発生が抑制され、充放電サイクル特性が向上することが判明した。しかし、合金を使用しても、完全にデンドライトが生成しなくなるわけではなく、電池内部の短絡が起こることもある。近年になって、負極に、アルカリ金属やその合金のような金属の溶解-析出過程或いは溶解-析出-固体内拡散過程を利用する変わりに、アルカリ金属イオンの吸収-放出過程を利用した炭素や導電性高分子等の有機材料が開発された。これにより、アルカリ金属やその合金を用いた場合に発生したデンドライトの生成が原理上起こらなくなり、電池内部の短絡の問題が激減するにいたった。

【0003】 炭素は化学的に安定であり、電子供与性物

質、電子受容性物質のいずれもドーブする事が可能であるため、電極として、特に電池用電極として有望な材料である。

【0004】 炭素を負極活物質に用いた場合、炭素の層間に挿入されるリチウムの量は、炭素6原子に対してリチウム1原子、つまり 6Li が上限であり、そのときの炭素の単位重量当たりの容量は 372mAh/g となる。炭素は無定形炭素といわれるものから黒鉛まで幅広い構造をもち、また炭素の六角網面の大きさ、並びかたも出発原料、製造法等により様々である。従来負極活物質として用いられてきた炭素材料としては、例えば、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開昭63-213267号公報、特開平1-204361号公報、特開平2-82466号公報、特開平3-252053号公報、特開平3-285273号公報、特開平3-289068号公報などに開示されているものなどがある。

【0005】 これらの炭素類では、上述の理論容量に達するものではなく、ある程度の大きい容量をもっているものであってもリチウムのデインターカレーション時の電位が直線的に増加し、実際に電池系を構成した場合に使用できる電位範囲において十分な容量を示さないものがあり、電池を作製するにあたっての負極容量として満足いく負極を作製することができない。また、電極を作製する場合、炭素材料の真密度も必要であるが、単位体積あたりの密度を考えた場合には、嵩密度が重要な因子となる。嵩密度を支配するのは炭素粒子の形状、大きさであり、特開昭62-90863の実施例中、特開平2-82466、特開平3-285273、特開平3-289068に示されるような繊維状炭素では単位体積あたりの容量密度を上げることは困難であり、これらの繊維状炭素でも、上述の理論容量に達するものではなく、電池を作製するにあたって満足いく負極容量をもった負極を作製することができない。また、特開昭63-24555に示されるような気相法による熱分解炭素は高い充放電安定性を示すが、この製法では厚膜の電極を作製する事が難しく、高容量の電極を得ることは困難である。

【0006】 これに対して、R.Fong, U.Sacken, and J. R.Dahn, J. Electrochem. Soc., 137, 2009(1990)に記載されているがごとく、黒鉛を負極活物質として用いた場合、理論容量の放電容量がでるものの小さい電流の測定であるので実用を考える上で満足できるものではない。また、黒鉛材料を負極活物質に用いたものとして特開平4-112455、特開平4-115457、特開平4-115458、特開平4-237971、特開平5-28996等に示されているが、上述の理論容量に達しておらず、電池を作製するにあたっての負極容量として満足いく負極を作製することができない。

【0007】 特開平5-21065のごとく、リチウムイオンを挿入・脱離する反応が平均電圧 $2\text{V}(\text{Li}/\text{Li}^+)$ 以

下であるカルコゲン化合物とリチウムイオンを挿入・脱離することが可能な炭素質物との混合した負極を用いているが、充放電電圧が低くエネルギー密度が低下する問題がある。

【0008】特開平4-184863のごとく、炭素材に金属（ニッケル、銅）被膜を形成したり、特開平4-259764のごとく、炭素と金属（少なくとも1種類以上のリチウムと合金化しない金属）との混合負極を用いることにより、サイクル特性の向上、高温放置後の高率放電の改善を行うことができるが、根本的な、負極容量の向上は期待できない。

【0009】特開平3-216960のごとく、炭素体表面に、孔部を塞がないように、リチウムを形成することにより、大電流の取り出し可能であり、サイクル寿命および安全性を向上した二次電池を得ることができ、特開平4-39864のごとく、炭素質物に活物質と合金を形成し得る合金を含浸させた負極を用いることによって電極容量が大きく、充放電サイクル特性が優れ、自己放電特性の改良された二次電池を得ることができるが、電極製造における工程が増すという問題がある。

【0010】特開平4-179049のごとく、導電性高分子と金属および／あるいは炭素系材料との複合負極を用いることにより、フレキシブルでサイクル寿命の長い電池用負極を提供できるものの、充放電容量に問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記に記載のごとく、種々の炭素材料、黒鉛材料を負極活物質に用いることによっても、理論容量（ 372mAh/g ）に達しておらず、電池を作製するにあたっての負極容量として満足いく負極を作製することができない。しかし、黒鉛材料においては、基本的に、理論容量を充放電することが可能であるものの、その時に用いる充放電電流値は実用上使用できる電流値ではないなどの問題点がある。また、リチウムイオンを挿入・脱離する反応が平均電圧 $2V(\text{Li/Li}^+)$ 以下であるカルコゲン化合物とリチウムイオンを挿入・脱離することが可能な炭素質物との混合した負極を用いているが、充放電電圧が低くエネルギー密度が低下する問題、炭素とリチウムと合金を作らない金属との複合負極においては、根本的な負極容量の向上をもたらすことはできなく、炭素にリチウムあるいはリチウムと合金を作る金属を被覆させた複合負極においては電極製造における工程の増加という問題、導電性高分子と金属および／あるいは炭素系材料との複合負極においては充放電容量に問題がある。さらに、特願平5-112835のごとく、黒鉛と酸化銅を混合した電極を用いると混合した酸化銅には反応に関与していない部分があるという問題がある。

【0012】そこで本発明は、前述の実情をふまえ、リチウムのインターカレーション・デインターカレーショ

ン可能な黒鉛に酸化銅と結着材とを混合した電極を提供することにより、高容量の、電極製造における工程を少なくできる黒鉛混合負極、さらには高容量の、電圧の高いリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、正極、負極及び非水系のイオン伝導体からなる電池において、前記負極が負極活物質の主成分としてリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛より成り、この黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材が混合された電極であるリチウム二次電池が提供される。

【0014】本発明の負極は、負極活物質としてのリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛粒子の全部あるいは一部分の表面上に銅を被覆した後、酸化処理を施すことにより酸化銅を生成させる製造方法により製造した複合体を使用し、これと結着材を混合することにより作製される。この時、負極集電体を用いて、負極と負極集電体と一体となったものを作製することもできる。

【0015】本発明で使用される負極活物質の主成分としての黒鉛は、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ d_{002} ）が $0.335\sim 0.340\text{nm}$ 、

（002）面方向の結晶子厚み（ L_c ）が 10nm 以上、（110）面方向の結晶子厚み（ L_a ）が 10nm 以上である材料であり、これを用いることにより高容量の電極を得ることができる。容量および充放電電位に影響をおよぼす要因として、炭素の層状構造に関わる物性があげられる。炭素の層状構造に関わる物性には（002）面の面間隔（ d_{002} ）、つまり層間距離と、結晶子の大きさがある。結晶化度が高くなることによりリチウムのデインターカレーション時の電位がリチウムの電位に近くなるため、より高容量の炭素体電極を得ることが期待できるわけである。したがって、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量を考えに入れた場合、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ d_{002} ）が $0.335\sim 0.340\text{nm}$ であることが好ましい。（002）面方向の結晶子厚み（ L_c ）においては、 10nm 以下のときは結晶性が悪いいため、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなり、実用的でない。（110）面方向の結晶子厚み（ L_a ）においては、 10nm 以下のときは結晶性が悪いいため、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなり、実用的でない。

【0016】本発明で使用される負極活物質の主成分としての黒鉛において、アルゴンレーザラマンによる 1580cm^{-1} 付近のピークに対する 1360cm^{-1} 付近のピークの強度比、つまりR値は、0.4以下が好ましい。0.4より大きいと結晶化度が低くなり、リチウム

のデインターカレーション時の電位がリチウムの電位に比べてより高くなるため、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなり、実用的でない。

【0017】また、用いることのできる黒鉛として、上記の物性条件を満たす、例えば天然黒鉛、キッシュグラファイト、石油コークスまたは石炭ピッチコークス等の易黒鉛化性炭素から得られる人造黒鉛、あるいは、膨張黒鉛などの黒鉛類、また形状としては、球状、鱗片状、繊維状あるいはそれらの粉砕物のいずれであってもよいが、球状、鱗片状あるいはそれらの粉砕物が好ましい。

【0018】黒鉛を負極として作製する際に、黒鉛の粒径は80 μm 以下であることが好ましい。粒径は体積基準による粒度分布測定により求められた粒度分布において、ピークをもつ粒径として求められた値である。80 μm より大きい粒径の黒鉛を用いた場合、電解液との接触面積が小さくなるため、粒子内のリチウムの拡散や、反応サイトの減少等の問題が発生し、大きい電流での充放電に問題が生じる。

【0019】黒鉛粒子の表面上に酸化銅が付着している複合体を製造する方法として、黒鉛粒子表面上の一部に銅を被覆した後、酸化処理を施すことにより酸化銅を生成させる方法がある。このうち黒鉛粒子の表面上に銅を被覆する方法としては、銅の無電解メッキ法、銅を高減圧中に保って加熱蒸発を利用する蒸着法、加熱蒸発およびイオン衝撃を利用するスパッタリング法等が挙げられる。このうちコストおよび作業面から無電解メッキ法が好ましい。銅の無電解メッキには、例えば、還元剤にホルムアルデヒド、ヒドラジン等を用いたアルカリ浴がある。また、市販されている無電解銅メッキ浴を使用することも可能である。

【0020】銅を被覆した後に酸化処理を施すが、その酸化処理の方法として、気体の酸化剤、例えば空気、酸素、オゾン等を用いて酸化する方法、液体の酸化剤、例えば過酸化水素、溶存酸素を持つ水、オキソ酸（亜硝酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸、塩素酸、次亜塩素酸など）の塩類等を用いて酸化する方法等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0021】空気、酸素を用いた酸化処理では、黒鉛の燃焼温度以下の温度で処理を行うべきである。黒鉛の燃焼温度は、黒鉛の種類によって異なるが、おおそ600 $^{\circ}\text{C}$ 以上である。したがって、600 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で行うことが好ましい。また、600 $^{\circ}\text{C}$ 以下の空気、酸素を用いた酸化処理でも黒鉛の種類、酸化時間、酸素分圧、黒鉛と銅との比率等によって異なるが、黒鉛表面が酸化されカルボキシル基、ラクトン、水酸基、カルボニル基等の官能基が生成する。このことより400 $^{\circ}\text{C}$ 以下で酸化処理を行うほうがより好ましい。

【0022】酸化銅付着黒鉛複合体の製造工程中にできる銅被覆黒鉛複合体において、銅被覆黒鉛複合体を構成

している黒鉛と銅との比率は、黒鉛の種類や粒径または銅の被覆方法などによって異なるが、黒鉛と銅との重量比について98.5:1.5~62:38であることが好ましい。98.5:1.5~75:25であることより好ましい。98.5:1.5より小さいと付着した酸化銅の効果が顕著に現れなく、62:38より大きいと黒鉛の充放電時にリチウムイオンの反応サイトの減少等がおこり、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなり、実用的でない。

【0023】負極は上記に示された黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材を混合して形成される。この結着材には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類等を用いることができるがこれに限定されるものではない。この混合比は、黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材との重量比は、99:1~70:30とすることができる。結着材が70:30より大きいと、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり放電容量が小さくなるため実用的なリチウム二次電池が作製できない。また、結着材が90:1より小さいと結着能力がなくなってしまう、活物質の脱落や、機械的強度の低下により電池の作製上困難である。負極作製において、結着性を上げるためにそれぞれの結着剤の融点前後の温度で熱処理を行うことが好ましい。

【0024】負極から集電を取るために集電体が必要である。集電体としては、金属箔や金属メッシュ、三次元多孔体等がある。集電体に用いられる金属としては、サイクルを重ねた際の機械的強度の点から、リチウムと合金のできにくい金属がよい。とくに、鉄、ニッケル、コバルト、銅、チタン、バナジウム、クロム、マンガンの単独あるいは、それらの合金がよい。

【0025】イオン伝導体は、例えば有機電解液、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩等を用いることができ、この中でも有機電解液を好適に用いることができる。有機電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチル等が挙げられ、これらの1種あるいは2種以上の混合溶媒として使用される。また電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、6フッ化砒素リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウ

ム、塩化アルミニウム等のリチウム塩が挙げられ、これらの1種或いは2種以上を混合して使用される。前記で選ばれた溶媒に電解質を溶解することによって電解液を調製する。電解液を調製する際に使用する溶媒、電解質は、上記に掲げたものに限定されない。

【0026】この発明のリチウム二次電池における正極としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 や、この系列の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ （ここでMはFe、Co、Niのいずれかであり、Nは遷移金属、4B族、あるいは5B族の金属を表す）、 LiMn_2O_4 および $\text{LiMn}_{2-x}\text{N}_x\text{O}_4$ （ここでNは遷移金属、4B族、あるいは5B族の金属を表す）等のリチウムを含有した酸化物を正極活物質として、これに導電材、結着材及び場合によっては、固体電解質等を混合して形成される。この混合比は、活物質100重量部に対して、導電材を5～50重量部、結着材を1～30重量部とすることができる。この導電材には、カーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等）などの炭素類や、グラファイト粉末、金属粉末等を用いることができるがこれに限定されるものではない。この結着材には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類などを用いることができるがこれに限定されるものではない。導電材が5重量部より小さい、あるいは結着材が30重量部より大きいと、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり放電容量が小さくなるため実用的なリチウム二次電池が作製できない。導電材が50重量部より多い（混合する導電材の種類により重量部は変わる）と電極内に含まれる活物質量が減るため正極としての放電容量が小さくなる。結着材は、1重量部より小さいと結着能力がなくなってしまう、30重量部より大きいと、導電材の場合と同様に、電極内に含まれる活物質量が減り、さらに、上記に記載のごとく、電極の抵抗あるいは分極等が大きくなり放電容量が小さくなるため実用的ではない。正極作製において、結着性を上げるためにそれぞれの結着剤の融点前後の温度で熱処理を行うことが好ましい。

【0027】

【作用】本発明による負極、つまりリチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体と結着材とを混合した電極は、高容量である。これは、酸化銅が電気化学的に還元されたものに、可逆的に進行するリチウムと銅の複合酸化物ができたためである。また、炭素にリチウムあるいはリチウムと合金を作る金属を被覆させた複合負極に比べ電極製造における工程を少なくできる。さらには高容量な、かつリチウムイオンを挿入・脱離する反応が平均電圧 $2V(\text{Li/Li}^+)$ 以下であるカルコゲン化合物とリチウムイオンを挿入・脱離することが可能な炭素質物との混合した負極を用いた電池

に比べ、負極のより低い電位を用いることができるため、電池電圧の高いリチウム二次電池を提供することができる。したがって、本発明による負極を使用したリチウム二次電池は、前記の問題点を解決した優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0028】

【実施例】以下、この発明を実施例により、更に詳細に説明する。

【0029】尚、X線広角回折法による結晶子の大きさ（ L_c 、 L_a ）を測定する方法は、公知の方法、例えば“炭素材料実験技術 1 p55～63 炭素材料学会編（科学技術社）”や特開昭61-111907に記載された方法によって行うことができる。また、結晶子の大きさを求める形状因子 K は0.9を用いた。また、粒径はレーザー回折式粒度分布計を用いて測定を行い、粒度分布においてピークをもつ粒径として求めた。

【0030】実施例1

・酸化銅付着黒鉛複合体の作製
負極活物質として用いる黒鉛粒子全部あるいは一部分の表面上に酸化銅が付着している複合体の黒鉛粒子にマダガスカル産の天然黒鉛（鱗片状、粒径 $11\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337nm 、 L_c は 27nm 、 L_a は 17nm 、 R 値は0、比表面積 $8\text{m}^2/\text{g}$ ）を用い、これに無電解銅メッキを施した。無電解銅メッキは次の方法で行った。まず、黒鉛粉末をエチルアルコールに浸漬し乾燥後、感応化処理液（ 30g/l の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と 20ml/l の濃塩酸の混合液）に浸漬し、さらに活性化処理液（ 0.4g/l の $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と 3ml/l の濃塩酸の混合液）に浸漬することにより前処理を行った。つぎに、前処理を終えた黒鉛粉末を、 10g/l の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 50g/l の酒石酸ナトリウムカリウム、 10g/l の水酸化ナトリウム、 10ml/l の37%ホルマリンを溶解させた溶液を水酸化ナトリウムで $\text{pH}12.0$ に調製した無電解銅メッキ浴中に加え、溶液をスターラーで攪拌しながら室温にて黒鉛粉末に銅メッキを行った。これを 60°C で乾燥した。できた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は83:17であった。この銅被覆黒鉛粉末を空气中 250°C にて5時間酸化することによって酸化銅が付着した黒鉛複合体を得た。この酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛に由来する回折線と酸化第二銅に由来する回折線が観察された。

【0031】・負極の作製

上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体にノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、87:13である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、銅箔集電体上、両面に塗布した。これを 60°C で乾燥、 240°C で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために20

0℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、表面積 8 cm^2 、電極の厚みが $75\text{ }\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ ）である。

【0032】・負極の評価

銅集電体からリード線で集電を取り、評価用の電極とした。評価は、3極法を用い、対極および参照極にリチウムを用いた。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1混合溶媒に 1 mol/l の過塩素酸リチウムを溶解したものである。充放電試験は、 0.1 mA/cm^2 の電流密度で初めに0Vまで充電を行い、続いて同じ電流で1.5Vまで放電を行った。2回目以降も同じ電位の範囲、電流密度で充放電を繰り返し、放電容量にて負極の評価を行った。

【0033】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 458 mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 421 mAh であった。

【0034】実施例2

黒鉛粒子として変性黒鉛（鱗片状、粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337 nm 、 L_c は 17 nm 、 L_a は 12 nm 、 R 値は0.1、比表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ）とし、 0.06 mol/l の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 0.3 mol/l のEDTA、 0.4 mol/l のホルムアルデヒド、 170 mg/l の7-ヨード-8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸とを溶解させた溶液を水酸化ナトリウムで $\text{pH}12.8$ に調整した無電解銅メッキ浴で 75°C でメッキを行い、空气中 400°C にて30分間酸化処理した以外は実施例1に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $85:15$ であった。また、作製した酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0035】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8 cm^2 、厚みは $71\text{ }\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ ）である。

【0036】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0037】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 462 mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 435 mAh であった。

【0038】実施例3

黒鉛粒子として変性黒鉛（鱗片状、粒径 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337 nm 、 L_c は 22 nm 、 L_a は 15 nm 、 R 値は0.1、比表面積 $9\text{ m}^2/\text{g}$ ）とし、 15 g/l の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 10 g/l の炭酸水素ナトリウム、 30 g/l の酒石酸ナトリウムカリウム、 20 g/l の水酸化ナトリウム、 100 ml/l の37%ホルマリンとを溶解させた溶液を水酸化ナトリウ

ムで $\text{pH}11.5$ に調整した無電解銅メッキ浴を用い、酸素中 200°C にて24時間酸化処理した以外は実施例1に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $91:9$ であった。また、作製した酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0039】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8 cm^2 、厚みは $88\text{ }\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ ）である。

【0040】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0041】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 439 mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 415 mAh であった。

【0042】実施例4

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径 $35\text{ }\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.336 nm 、 L_c は 22 nm 、 L_a は 13 nm 、 R 値は0、比表面積 $4\text{ m}^2/\text{g}$ ）とし、 60 g/l の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 15 g/l の $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 45 g/l の硫酸ヒドラジンとを溶解させた溶液と、 180 g/l の酒石酸ナトリウムカリウム、 45 g/l の水酸化ナトリウム、 15 g/l の炭酸ナトリウムとを溶解させた溶液を使用直前に混合した無電解銅メッキ浴を用い、空气中 350°C にて1時間酸化処理した以外は実施例1に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $89:11$ であった。また、作製した酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0043】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8 cm^2 、厚みは $132\text{ }\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ ）である。

【0044】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0045】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 402 mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 388 mAh であった。

【0046】実施例5

黒鉛粒子として人造黒鉛（球状、粒径 $6\text{ }\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.339 nm 、 L_c は 25 nm 、 L_a は 13 nm 、 R 値は0.4、比表面積 $8\text{ m}^2/\text{g}$ ）とし、前処理液としてMAC-100（奥野製薬工業株式会社製）およびMAC-200（奥野製薬工業株式会社製）を用い、MAC-500AとMAC-500Bの2液タイプの無電解銅メッキ浴（奥野製薬工業株式会社製）を用い、溶存酸

素を含んだ水中70℃にて15時間酸化処理した以外は実施例1に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は96:4であった。また、作製した酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第一銅、酸化第二銅であることがわかった。

【0047】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8 cm²、厚みは71 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0048】この負極を、電解液にエチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの2:1:2混合溶媒に1 mol/lの過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた以外、実施例1に記載された方法で評価した。

【0049】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり425 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり398 mAhであった。

【0050】比較例1
マダガスカル産の天然黒鉛のみを用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8 cm²、厚みは85 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0051】この負極を30 mA/gの電流密度にした以外は実施例1に記載された方法で評価した。

【0052】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり358 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり344 mAhであった。

【0053】比較例2
主要負極活物質としてマダガスカル産の天然黒鉛を用い、これと市販の酸化第二銅（粒径27 μm）とを重量比80:20で乳鉢にて混合し、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、黒鉛と酸化第二銅と合せたものと、ポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、87:13である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、銅箔集電体上、両面に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、表面積8 cm²、電極の厚みが138 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0054】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0055】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり371 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり335 mAhであった。

【0056】比較例3

炭素粒子として1000℃で炭化したメソカーボンマイクロビーズ（球状、粒径6 μm、d₀₀₂は0.349 nm、L_cは1.3 nm、L_aは計算不可能、R値は1.3、比表面積1 m²/g）とし、前処理液としてMAC-100（奥野製薬工業株式会社製）およびMAC-200（奥野製薬工業株式会社製）を用い、MAC-500AとMAC-500Bの2液タイプの無電解銅メッキ浴（奥野製薬工業株式会社製）を用いた以外は実施例1に記載された方法で酸化銅附着炭素複合体を作製した。このときできた銅被覆炭素粉末の炭素と銅との重量比は81:19であった。また、作製した酸化銅附着炭素複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、炭素および酸化第二銅であることがわかった。

【0057】この酸化銅附着炭素複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8 cm²、厚みは68 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0058】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0059】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり176 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり159 mAhであった。

【0060】実施例1～5と比較例1～3の結果を表1に示す。これらから酸化銅附着黒鉛複合体を含む負極を用いた場合、高容量の放電容量が得られることが判明した。

【0061】

【表1】

	種類	形状	粒径 (μm)	黒鉛 層間距離 (nm)				L a (nm)	R 値	比表面積 (m^2/g)	黒鉛と銅 の重量比		放電容量 (mAh/cm^2)	
													2417#目	10417#目
実施例 1	天然黒鉛	鱗片状	11	0.337	27	17	0	8	83:17	458	421	421	458	421
実施例 2	変性黒鉛	鱗片状	8	0.337	17	12	0.1	9	85:15	462	435	435	462	435
実施例 3	変性黒鉛	鱗片状	17	0.337	22	15	0.1	9	91:9	439	415	415	439	415
実施例 4	人造黒鉛	鱗片状	35	0.336	22	13	0	4	89:11	402	388	388	402	388
実施例 5	人造黒鉛	球状	6	0.339	25	13	0.4	8	96:4	425	398	398	425	398
比較例 1	天然黒鉛	鱗片状	11	0.337	27	17	0	8	10:0	358	344	344	358	344
比較例 2	天然黒鉛	鱗片状	11	0.337	27	17	0	8	酸化銅混合	371	335	335	371	335
比較例 3	炭素	球状	6	0.349	1.3	—	1.3	1	81:19	176	159	159	176	159
実施例 6	人造黒鉛	鱗片状	77	0.337	26	14	0.1	2	87:13	374	351	351	374	351
比較例 4	人造黒鉛	鱗片状	117	0.337	25	17	0.1	1	88:12	361	337	337	361	337

【0062】実施例6

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径 $77\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337nm 、 Lc は 26nm 、 La は 14nm 、 R 値は 0.1 、比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$ ）とし、前処理液としてMAC-100（奥野製薬工業株式会社製）およびMAC-200（奥野製薬工業株式会社製）を用い、MAC-500AとMAC-500Bの2液タイプの無電解銅メッキ浴（奥野製薬工業株式会社製）を用いた以外は実施例1に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複

合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $87:13$ であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0063】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $227\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0064】この負極を $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度にした以外は実施例1に記載された方法で評価した。

【0065】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 374mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 351mAh であった。

【0066】比較例4

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径 $117\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.337nm 、 Lc は 25nm 、 La は 17nm 、 R 値は 0.1 、比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いた以外は実施例6に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $88:12$ であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0067】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $305\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0068】この負極を $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度にした以外は実施例1に記載された方法で評価した。

【0069】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 361mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 337mAh であった。

【0070】実施例1～6と比較例4の結果を表1に示す。これから黒鉛の粒径は $80\mu\text{m}$ 以下のものがよいと判明した。

【0071】実施例7

黒鉛粒子としてマダガスカル産の天然黒鉛を用いた以外は実施例6に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $89:11$ であった。また、作製した酸化銅付着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0072】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体にノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、 $77:23$ である。）のディスパーション液を加えてペースト状にしたものを、銅箔集電体上、両面に塗布した。これを 60°C で乾燥、 240°C で熱処理後、プレスし、さらに水分除

去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、表面積8 cm²、電極の厚みが83 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0073】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0074】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり387 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり359 mAhであった。

【0075】比較例5

酸化銅附着黒鉛複合体は実施例7に記載された材料を用いた。

【0076】乾燥後、酸化銅附着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比を63：37にした以外は実施例7に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8 cm²、厚みは88 μmである。

【0077】この負極を実施例7に記載された方法で評価した。

【0078】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり362 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり344 mAhであった。

【0079】実施例8

酸化銅附着黒鉛複合体は実施例7に記載された材料を用いた。

【0080】乾燥後、酸化銅附着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比を97：3にした以外は実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8 cm²、厚みは76 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0081】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0082】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり415 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり351 mAhであった。

【0083】比較例6

酸化銅附着黒鉛複合体は実施例7に記載された材料を用いた。

【0084】乾燥後、酸化銅附着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比を99.5：0.5にした以外は、実施例1に記載された方法で負極を作製したところ、集電体から剥離した。

【0085】実施例7、8と比較例5、6の結果を表2に示す。これと実施例1～6から、酸化銅附着黒鉛複合体と結着材との重量比は99：1～70：30が最適であることが判明した。

【0086】

【表2】

	黒鉛と銅 の重量比	酸化銅附着黒鉛 とPTFEの重量比	放電容量 (mAh/cm ²)		備考
			2サイクル目	10サイクル目	
実施例7	89:11	77:23	387	359	
比較例5	89:11	63:37	362	344	
実施例8	89:11	97:3	415	351	
比較例6	89:11	99.5:0.5	—	—	剥離

注）PTFE：ポリテトラフルオロエチレン

【0087】実施例9

黒鉛粒子として人造黒鉛（鱗片状、粒径7 μm、d₀₀₂は0.336 nm、L_cは22 nm、L_aは13 nm、R値は0.1、比表面積10 m²/g）を用いた以外は実施例6に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は89：11であった。また、作製した酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0088】上述した方法で作製した酸化銅附着黒鉛複合体に、あらかじめ、N、N-ジメチルホルムアミドにポリフッ化ビニリデンを溶解させたもの（N、N-ジメチルホルムアミドとポリフッ化ビニリデンの重量比は、1.5：0.05である。）に加え、ペースト状にし

た。この時、酸化銅附着黒鉛複合体とポリフッ化ビニリデンとの乾燥後の重量比は、91：9であるように混合した。このペーストを、ステンレス箔集電体上、両面に塗布した。これを65℃で乾燥、155℃で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために160℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、表面積8 cm²、電極の厚みが72 μm（集電体の厚みが50 μm）である。

【0089】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0090】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり441 mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり416 mAhであった。

【0091】実施例10

黒鉛粒子として変性黒鉛（鱗片状、粒径 $7\mu\text{m}$ 、 d_{002} は 0.336nm 、 L_c は 22nm 、 L_a は 13nm 、 R 値は 0.1 、比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いた以外は実施例6に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。このときできた銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $98.1:1.9$ （黒鉛／（黒鉛＋銅） $=0.981$ ）であった。また、作製した酸化銅附着黒鉛複合体の粉末X線広角回折測定を行ったところ、黒鉛および酸化第二銅であることがわかった。

【0092】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $70\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0093】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0094】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 397mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 374mAh であった。

【0095】実施例11

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $95:5$ （黒鉛／（黒鉛＋銅） $=0.95$ ）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。

【0096】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $78\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0097】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0098】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 536mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 501mAh であった。

【0099】実施例12

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $91:9$ （黒鉛／（黒鉛＋銅） $=0.91$ ）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。

【0100】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $76\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0101】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0102】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 425mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 412mAh であった。

【0103】実施例13

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $83:17$ （黒

鉛／（黒鉛＋銅） $=0.83$ ）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。

【0104】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $80\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0105】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0106】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 420mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 405mAh であった。

【0107】実施例14

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $77:23$ （黒鉛／（黒鉛＋銅） $=0.77$ ）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。

【0108】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $79\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0109】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0110】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 381mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 368mAh であった。

【0111】実施例15

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $71:39$ （黒鉛／（黒鉛＋銅） $=0.71$ ）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。

【0112】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $83\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0113】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0114】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 373mAh 、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり 358mAh であった。

【0115】実施例16

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は $67:33$ （黒鉛／（黒鉛＋銅） $=0.67$ ）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅附着黒鉛複合体を作製した。

【0116】この酸化銅附着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が 8cm^2 、厚みは $81\mu\text{m}$ （集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ ）である。

【0117】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0118】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり375mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり349mAhであった。

【0119】実施例17

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は62.5:37.5（黒鉛／（黒鉛+銅）=0.625）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0120】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm²、厚みは85μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0121】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0122】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり371mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり346mAhであった。

【0123】比較例7

変性黒鉛（鱗片状、粒径7μm、d₀₀₂は0.336nm、Lcは22nm、Laは13nm、R値は0.1、比表面積10m²/g）のみ（重量比 黒鉛／（黒鉛+銅）=1）を用いて実施例10に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm²、厚みは77μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0124】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0125】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり361mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり340mAhであった。

【0126】比較例8

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は99:1（黒鉛／（黒鉛+銅）=0.99）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0127】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm²、厚みは72μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0128】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0129】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり364mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり332mAhであった。

【0130】比較例9

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は59:41（黒鉛／（黒鉛+銅）=0.59）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0131】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm²、厚みは87μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0132】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0133】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり352mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり316mAhであった。

【0134】比較例10

銅被覆黒鉛粉末の黒鉛と銅との重量比は53:47（黒鉛／（黒鉛+銅）=0.53）であった以外実施例10に記載された方法で酸化銅付着黒鉛複合体を作製した。

【0135】この酸化銅付着黒鉛複合体を用いて実施例1に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の表面積が8cm²、厚みは86μm（集電体の厚みが50μm）である。

【0136】この負極を実施例1に記載された方法で評価した。

【0137】その結果、2サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり320mAh、10サイクル目の放電容量は、電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたり304mAhであった。

【0138】実施例10～17と比較例2、7～10の結果を表3に示す。これらについて、黒鉛の黒鉛とメッキされた銅との混合物に対する重量比と2サイクル目の電極の単位体積（集電体の体積は除く）あたりの放電容量の関係を図1に示す。これより、黒鉛とメッキされた銅との重量比が98.5:1.5～62:38の範囲にあることが好ましく、98.5:1.5～75:25の範囲にあることが特に好ましいと判明した。

【0139】

【表3】

	重量比 黒鉛 黒鉛 + 銅	放電容量 (mAh/cm ²)	
		2419目	10419目
実施例 1 0	0.981	397	374
実施例 1 1	0.95	536	501
実施例 1 2	0.91	425	412
実施例 1 3	0.88	420	405
実施例 1 4	0.77	381	368
実施例 1 5	0.71	373	358
実施例 1 6	0.67	375	349
実施例 1 7	0.625	371	346
比較例 2	酸化銅混合	371	335
比較例 7	1	361	340
比較例 8	0.99	364	332
比較例 9	0.59	352	316
比較例 1 0	0.53	320	304

【0140】実施例18

・負極の作製

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例7に記載された材料を用いた。

【0141】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体に、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、91：9である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、ニッケル3次元多孔質集電体に塗布し、孔中にペーストを塗り込んだ。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、直径14.5mm、電極の厚みが0.41mmのペレットである。

【0142】・正極の作製

炭酸リチウムと炭酸コバルト、三酸化アンチモンをリチウム原子とコバルト原子、アンチモン原子の比で1：0.95：0.05になるようにそれぞれ秤量し、これを乳鉢で混合した後、空气中900℃で20時間焼成し、その後乳鉢で粉砕することにより活物質の粉末を得た。この活物質は、 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ の組成を有していた。このようにして得られた正極活物質をアセチレンブラックと混合し、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、正極活

質とアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、100：10：5である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、チタンメッシュ集電体上に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを正極として用いた。この正極は、直径14.5mm、電極の厚みが0.93mmのペレットである。

【0143】・電池の組立

図2に示すように、予め内底面に正極集電体2が溶接によって取り付けられ、絶縁パッキン8が載置された正極缶1に、正極3を圧着した。次に、この上に微多孔性ポリプロピレンのセパレータ7を載置し、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネートとの2：1：3の混合溶媒に1mol/lの LiPF_6 を溶解した電解液を含浸させる。一方、負極缶4の内面に、負極集電体5を溶接し、この負極集電体に負極6を圧着させる。次に前記セパレータ7の上に前記負極6を重ね正極缶1と負極缶4を絶縁パッキン8を介在させてかしめ、コイン型電池を作製する。

【0144】・電池の評価

作製したコイン型電池を、充放電電流2mA、充電上限電圧4.2Vで、4.2Vに達した後4.2Vの定電圧充電を行い、充電時間を12時間とした。放電の下限電圧を2.5Vとして容量を測定した。評価には、電池の

放電容量で行った。

【0145】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は、19mAh、10サイクル目の放電容量は、17mAhであった。

【0146】比較例11

マダガスカル産の天然黒鉛のみを用いて実施例18に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の大きさ、厚み共に同じである。正極および電池も実施例18に記載された方法で作製した。

【0147】この電池を実施例18に記載された方法で評価した。

【0148】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は、14mAh、10サイクル目の放電容量は、13mAhであった。

【0149】実施例19

・負極の作製

酸化銅付着黒鉛複合体は実施例11に記載された材料を用いた。

【0150】上述した方法で作製した酸化銅付着黒鉛複合体に、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、酸化銅付着黒鉛複合体とポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、91：9である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、ニッケル3次元多孔質集電体に塗布し、孔中にペーストを塗り込んだ。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを負極として用いた。この負極は、直径14.5mm、電極の厚みが0.37mmのペレットである。

【0151】・正極の作製

炭酸リチウムと二酸化マンガン、リチウム原子とマンガン原子の比で1.1：2になるようにそれぞれ秤量し、これを乳鉢で混合した後、空气中900℃で3日間焼成し、その後乳鉢で粉碎することにより活物質 LiMn_2O_4 の粉末を得た。このようにして得られた正極活物質を導電材（アセチレンブラックと膨張黒鉛との重量比2：1の混合物）と混合し、ノニオン系の分散剤を添加し、ポリテトラフルオロエチレン（乾燥後、正極活物質と導電材、ポリテトラフルオロエチレンとの重量比は、

100：10：5である。）のディスパージョン液を加えてペースト状にしたものを、チタンメッシュ集電体上に塗布した。これを60℃で乾燥、240℃で熱処理後、プレスし、さらに水分除去のために200℃で減圧乾燥したものを正極として用いた。この正極は、直径14.5mm、電極の厚みが1.0mmのペレットである。

【0152】・電池の組立

電解液にエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトン、ジエチルカーボネートとの3：1：3の混合溶媒に1mol/lの LiPF_6 を溶解したものをを用いた以外、実施例18に記載された方法でコイン型電池を作製した。

【0153】・電池の評価

作製したコイン型電池を、充放電電流1mA、充電上限電圧4.2Vで、4.2Vに達した後4.2Vの定電圧充電を行い、充電時間を24時間とした。放電の下限電圧を2.5Vとして容量を測定した。評価には、電池の放電容量で行った。

【0154】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は、20mAh、10サイクル目の放電容量は、15mAhであった。

【0155】比較例12

変性黒鉛（鱗片状、粒径7μm、 d_{002} は0.336nm、 L_c は22nm、 L_a は13nm、R値は0.1、比表面積10m²/g）のみを用いて実施例19に記載された方法で負極を作製した。作製した負極の大きさ、厚み共に同じである。正極および電池も実施例19に記載された方法で作製した。

【0156】この電池を実施例19に記載された方法で評価した。

【0157】その結果、放電における平均電圧が3.7Vであり、2サイクル目の放電容量は、13mAh、10サイクル目の放電容量は、12mAhであった。

【0158】実施例18、19と比較例11、12の結果を表4に示す。これより、酸化銅付着黒鉛複合体を含む負極を用いると、高容量のリチウム二次電池を作製することが可能である。

【0159】

【表4】

	負 極		正 極	放 電 容 量 (mAh)	
	黒鉛の種類	黒鉛と銅の重量比	活物質	2サイクル目	10サイクル目
実施例18	天然黒鉛	9.5:0.5	$\text{Li}_{0.44}\text{Co}_{0.44}\text{Sb}_{0.12}\text{O}_2$	19	17
比較例11	天然黒鉛	10:0	$\text{Li}_{0.44}\text{Co}_{0.44}\text{Sb}_{0.12}\text{O}_2$	14	13
実施例19	変性黒鉛	9:1	LiMn_2O_4	20	15
比較例12	変性黒鉛	10:0	LiMn_2O_4	13	12

【0160】

【発明の効果】本発明による負極、つまりリチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛に酸化銅が付着した酸化銅付着黒鉛複合体と結着材とを混合した電極は、大きい放電容量を示す。また負極のより低い電位を用いることができることより、電池電圧の高いリチウム二次電池を提供することができる。したがって、本発明による負極を使用し、優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例10～17と比較例2、7～10における、黒鉛の黒鉛とメッキされた銅との混合物に対する重量比と2サイクル目の電極の単位体積（集電体の体積は

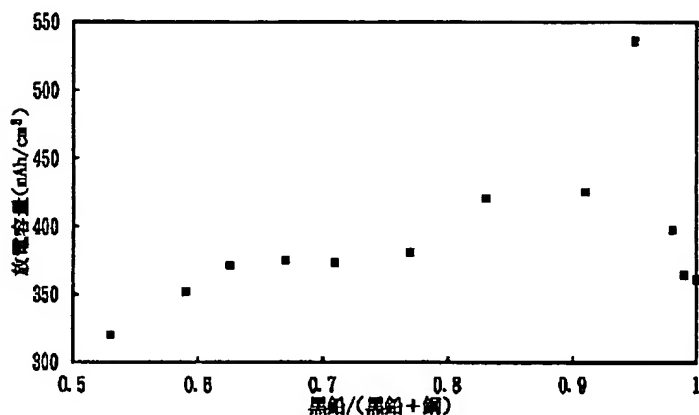
除く）あたりの放電容量の関係を示す図である。

【図2】この発明の実施例18、19と比較例11、12で製作した電池の説明図である。

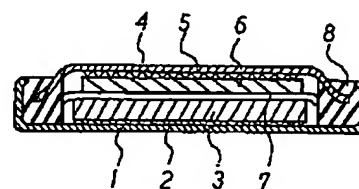
【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 正極集電体
- 3 正極
- 4 負極缶
- 5 負極集電体
- 6 負極
- 7 セパレータ
- 8 絶縁パッキン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西村 直人
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 山田 和夫
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 米田 哲也
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.